

New metallic and metalloid tetravalent phosphonates and their preparation

Patent number: FR2753971
Publication date: 1998-04-03
Inventor: CORRIU ROBERT; LECLERCQ DOMINIQUE; MUTIN
PIERRE HUBERT; SARLIN LAURE; VIOUX ANDRE
Applicant: RHONE-POULENC CHIMIE (FR)
Classification:
- **International:** C07F9/38; C07F9/40; C07F9/00; (IPC1-7): C07F9/38
- **European:** C07F9/38; C07F9/40C9
Application number: FR19960011780 19960927
Priority number(s): FR19960011780 19960927

Report a data error here

Abstract of FR2753971

New phosphonates of tetravalent elements of general formula (I): $M(O_3PR)_2$ (I) -M = a tetravalent element of group IVa or IVb; -R = H or a monovalent 1 - 40C hydrocarbyl radical. Also claimed, is their method of preparation.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 753 971

21 N° d'enregistrement national : 96 11780

51 Int Cl⁶ : C 07 F 9/38

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 27.09.96.

30 Priorité :

43 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 03.04.98 Bulletin 98/14.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : RHONE POULENC CHIMIE — FR.

72 Inventeur(s) : CORRIU ROBERT, LECLERCQ
DOMINIQUE, MUTIN PIERRE HUBERT, SARLIN
LAURE et VIOUX ANDRE.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire :

54 NOUVEAUX PHOSPHONATES D'ELEMENTS TETRAVALENTS ET LEUR PROCEDE DE PREPARATION.

57 La présente invention a pour objet de nouveaux phos-
phonates d'éléments tétravalents et leur procédé de prépa-
ration. L'invention concerne plus particulièrement des
phosphonates de métalloïdes tels que le silicium ou de mé-
taux tels que le titane, l'étain et le zirconium.

L'une des voies de synthèse consiste à faire réagir dans
des conditions anhydres, un phosphonate organique et un
halogénure d'élément tétravalent.

FR 2 753 971 - A1



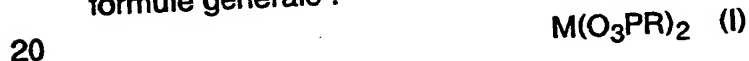
NOUVEAUX PHOSPHONATES D'ELEMENTS TETRAVALENTS ET LEUR PROCEDE DE PREPARATION.

5 La présente invention a pour objet de nouveaux phosphonates d'éléments tétravalents et leur procédé de préparation. L'invention concerne plus particulièrement des phosphonates de métalloïdes tels que le silicium ou de métaux tels que le titane, l'étain et le zirconium.

10 La présente invention vise également la préparation desdits phosphonates selon plusieurs variantes d'exécution.

15 Les phosphonates métalliques sont des matériaux hybrides organiques/inorganiques susceptibles d'être utilisés comme catalyseurs, absorbants ou échangeurs d'ions. Il importe d'en disposer de nouveaux afin de développer de nouvelles applications.

Il a maintenant été trouvé et c'est ce qui constitue l'objet de la présente invention, de nouveaux phosphonates d'éléments tétravalents répondant à la formule générale :



dans laquelle :

- M représente un élément tétravalent appartenant aux groupes (IVa) ou (IVb) de la classification périodique,
- R représente un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné monovalent, éventuellement substitué ayant de 1 à 40 atomes de carbone.

25 Dans le présent texte, on se réfère ci-après à la Classification périodique des éléments publiée dans le Bulletin de la Société Chimique de France, n°1 (1966).

30 Les phosphonates de l'invention répondent plus particulièrement à la formule (I) dans laquelle M représente un élément du groupe (IVa) tel que le titane, le zirconium, l'hafnium, et de préférence, le titane ou le zirconium.

S'agissant des éléments du groupes (IVb), M représente le silicium, le germanium, l'étain et le plomb, de préférence, le silicium ou l'étain.

35 Les phosphonates métalloïdiques ou métalliques de l'invention sont des produits à structure lamellaire.

Une classe préférée de phosphonates sont les phosphonates de silicium répondant à la formule (I') :



dans laquelle R a la signification donnée précédemment.

Les phosphonates de silicium obtenus selon l'invention ont la caractéristique mise en évidence par analyse RMN ^{29}Si , de posséder un atome de silicium hexacoordiné. Le spectre des produits obtenus se réduit à un pic à

5 $\delta = -211,9$ ppm.

Dans les phosphonates répondant à la formule (I), la nature du radical R est très variable.

R représente un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné monovalent, substitué ou non qui peut être un radical aliphatique acyclique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ; un radical carbocyclique ou

10 hétérocyclique saturé, insaturé ou aromatique, monocyclique ou polycyclique.

R peut prendre diverses significations. Différents exemples sont donnés ci-après mais ils ne sont en aucun cas limitatif.

Dans les composés de formule (I), R représente préférentiellement un

15 radical aliphatique acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié.

Plus précisément, R représente un radical aliphatique acyclique linéaire ou ramifié ayant de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, saturé ou comprenant une à plusieurs insaturations sur la chaîne, généralement, 1 à 3 insaturations qui peuvent être des doubles liaisons simples ou conjuguées ou des triples liaisons.

20 La chaîne hydrocarbonée peut être éventuellement :

- interrompue par l'un des groupes suivants Z :

-O- ; -CO- ; COO- ; -NR₁- ; -CO-NR₁- ; -S- ; -SO₂- ; -NR₁-CO- ;

dans lesdites formules R₁ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence, un

25 radical méthyle ou éthyle,

- et/ou porteuse de l'un des substituants suivants :

-OH ; -COOH ; -COOX ; -CO-N(R₁)(R₂) ; -COOR₁ ; -CHO ; -COR₁ ; -NO₂ ; -X ; -CF₃.

dans ces formules, R₂ ayant la même signification que R₁ donnée

30 précédemment.

Il est également possible que R représente un radical aliphatique acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié éventuellement porteur d'un substituant cyclique. Par cycle, on entend un cycle carbocyclique ou hétérocyclique, saturé, insaturé ou aromatique.

35 Le radical aliphatique acyclique peut être relié au cycle par un lien valentiel ou par l'un des groupes Z précités.

Comme exemples de substituants cycliques, on peut envisager des substituants cycloaliphatiques, aromatiques ou hétérocycliques, notamment cyclo-

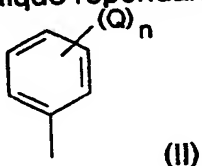
aliphatiques comprenant 6 atomes de carbone dans le cycle ou benzéniques, ces substituants cycliques étant eux-mêmes éventuellement porteurs d'un ou plusieurs substituants.

Comme exemples de tels radicaux, on peut mentionner, entre autres, le radical benzyle.

Dans la formule générale (I), R peut représenter également un radical carbocyclique saturé ou comprenant 1 ou 2 insaturations dans le cycle, ayant généralement de 3 à 7 atomes de carbone, de préférence, 6 atomes de carbone dans le cycle.

Comme exemples préférés de radicaux R, on peut citer les radicaux cyclohexyle ou cyclohexène-yle.

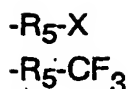
Le radical R peut représenter préférentiellement un radical carbocyclique aromatique, et notamment benzénique répondant à la formule générale (II) :



dans ladite formule (II) :

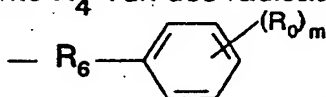
- n est un nombre entier de 0 à 5, de préférence de 0 à 3,
- Q représente R_3 , l'un des groupes ou fonctions suivantes :
 - . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,
 - . un radical alcényle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence, de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle,
 - . un radical alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les radicaux méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy,
 - . un groupe acyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone,
 - . un radical de formule :

- R_5 -OH
- R_5 -COOR₇
- R_5 -CHO
- R_5 -NO₂
- R_5 -CN
- R_5 -N(R₇)(R₈)
- R_5 -CO-N(R₇)(R₈)
- R_5 -SH



dans lesdites formules, R_5 représente un lien valentiel ou un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que, par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ; les radicaux R_7 et R_8 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone ; X symbolise un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore, de brome ou de fluor.

- Q représente R_4 , l'un des radicaux plus complexes suivants :



dans lequel :

- m est un nombre entier de 0 à 5, de préférence de 0 à 3,

- R_0 ayant la signification donnée précédemment pour R_3 ,

- R_6 représente un lien valentiel ; un groupe hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ou l'un des groupes suivants dénommés Z :

-O- ; -CO- ; COO- ; -NR₇ ; -CO-NR₇ ; -S- ; -SO₂- ; -NR₇-CO- ;

dans lesdites formules R_7 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence, un radical méthyle ou éthyle.

Comme exemples de radicaux R répondant à la formule (II), on peut mentionner plus précisément les radicaux phényle, tolyle ou xilyle, 1-méthoxyphényle, 2-nitrophényle et les radicaux biphenyle, 1,1'-méthylènebiphenyle, 1,1'-isopropylidènebiphenyle, 1,1'-carboxybiphenyle, 1,1'-oxybiphenyle, 1,1'-iminobiphenyle : lesdits radicaux pouvant être substitués par un ou plusieurs radicaux Q tels que prédéfini.

R peut également représenter un radical hydrocarboné aromatique polycyclique ; les cycles pouvant former entre eux des systèmes ortho-condensés, ortho- et péri-condensés. On peut citer plus particulièrement, un radical naphthalénique.

Dans la formule générale (I), R peut également représenter un radical hétérocyclique, saturé, insaturé ou aromatique, comportant notamment 5 ou 6 atomes dans le cycle dont 1 ou 2 hétéroatomes tels que les atomes d'azote, de soufre et d'oxygène.

Il est à noter que si le radical R comprend un cycle quelconque, il est possible que ce cycle porte un substituant. La nature du substituant est

quelconque dans la mesure où il n'interfère pas au niveau du produit désiré. R₃ illustre le type de substituants couramment rencontrés. Les substituants portés le plus souvent par le cycle sont un ou plusieurs radicaux alkyle ou alkoxy ayant de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, un atome d'halogène.

5 Parmi tous les radicaux R précités, les phosphonates de l'invention comprennent préférentiellement à titre de radicaux R, un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6, de préférence, 1 à 4 atomes de carbone éventuellement porteur d'une fonction acide, amide ou ester, ou un radical phényle.

10 La présente invention permet d'accéder selon le procédé de l'invention décrit ci-après aux phosphonates de formule (II') difficiles à obtenir en raison de leur propension à s'hydrolyser.

Les phosphonates de silicium préférés selon l'invention répondent à la formule (II') dans laquelle R représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6, de préférence, 1 à 4 atomes de carbone ou un radical phényle.

15 Un autre objet de l'invention réside dans le procédé de préparation desdits phosphonates.

Une première variante de préparation consiste à faire réagir en milieu anhydre, un phosphonate organique et un halogénure d'élément tétravalent.

20 Une deuxième variante est de faire la réaction en milieu anhydre, entre un phosphonate organique dihalogéné et un alkoxyde d'élément tétravalent.

Une autre variante consiste à mettre en contact toujours en milieu anhydre, un phosphonate organique dihalogéné et un halogénure d'élément tétravalent, en présence d'un solvant organique, oxygéné, polaire.

25 Plus précisément, selon le premier mode de préparation, on fait réagir :
- un phosphonate organique répondant à la formule (III) :



dans ladite formule (III) :

- R a la signification donnée précédemment,
- 30 - R' est un groupe hydrocarboné de nature quelconque,

et

- un halogénure d'élément tétravalent (IV) :



dans ladite formule (IV) :

- 35 - X représente un atome d'halogène tel que le chlore, le brome et l'iode, de préférence, le chlore,
- M représente un élément tétravalent appartenant aux groupes (IVa) ou (IVb) de la classification périodique.

Concernant plus précisément la nature des phosphonates organiques de formule (III) mis en oeuvre dans le procédé de l'invention, on peut dire que ce sont des produits connus et/ou facilement accessibles par une voie de synthèse.

5 Ainsi, on peut se reporter pour les synthétiser à un procédé de préparation selon la réaction d'Arbuzov mentionnée dans l'ouvrage de Jerry MARCH - Advanced Organic Chemistry, chapitre 6-47, page 959, 4^{ème} édition (1992).

Les réactifs mis en oeuvre préférentiellement dans le procédé de l'invention sont pour les composés de formule (III), le diméthylphénylphosphonate, le diméthyléthylphosphonate, le diéthylphénylphosphonate et pour les halogénures de formule (IV), TiCl_4 , TiBr_4 , TiI_4 , ZrCl_4 , ZrBr_4 , ZrI_4 , SnCl_4 , SnBr_4 , SnI_4 , SiCl_4 , SiBr_4 , SiI_4 .

Les réactifs de formule (III) ou (IV) sont mis en oeuvre en une quantité proche de la stoechiométrie à savoir de 90 à 120 % de la quantité stoechiométrique.

15 En effet, si l'on s'écarte trop de la stoechiométrie, on obtient des produits mal condensés, pouvant entre autres comprendre des atomes d'halogène.

Conformément au procédé de l'invention, on conduit la réaction, dans des conditions anhydres, de préférence dans un solvant organique.

Le choix du solvant est déterminé en fonction de plusieurs paramètres.

20 Il doit être inerte dans les conditions réactionnelles.

Il est préférable qu'il permette la dissolution au moins partielle de l'halogénure de l'élément tétravalent.

On fait appel de préférence, à un solvant organique, aprotique, non oxygéné, et plus particulièrement à un solvant aprotique, peu polaire ou légèrement polaire.

25 Comme exemples de solvants convenant à la présente invention, on peut citer en particulier les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, halogénés ou non.

30 A titre d'exemples d'hydrocarbures aliphatiques, on peut citer plus particulièrement les paraffines tels que notamment, l'hexane, l'heptane, l'octane, le nonane, le décane, le undécane, le dodécane, le tétradécane ou le cyclohexane, et le naphthalène et les hydrocarbures aromatiques et plus particulièrement les hydrocarbures aromatiques comme notamment le benzène, le toluène, les xylènes, le cumène, les coupes pétrolières constituées de mélange d'alkylbenzènes notamment les coupes de type Solvesso®.

35 En ce qui concerne les hydrocarbures halogénés aliphatiques ou aromatiques, on peut mentionner plus particulièrement, les hydrocarbures perchlorés tels que notamment le tétrachlorométhane, le tétrachloroéthylène,

l'hexachloroéthane ; les hydrocarbures partiellement chlorés tels que le dichlorométhane, le chloroforme, le 1,2-dichloroéthane, le 1,1,1-trichloroéthane, le 1,1,2,2-tétrachloroéthane, le pentachloroéthane, le trichloroéthylène, le 1-chlorobutane, le 1,2-dichlorobutane ; le monochlorobenzène, le 1,2-dichlorobenzène, le 1,3-dichlorobenzène, le 1,4-dichlorobenzène, le 1,2,4-trichlorobenzène ou des mélanges de différents chlorobenzènes ; le bromoforme, le bromoéthane ou le 1,2-dibromoéthane ; le monobromobenzène ou des mélanges de monobromobenzène avec un ou plusieurs dibromobenzènes ; le 1-bromonaphtalène.

10 Les solvants préférés sont le dichlorométhane et le p-xylène.

On peut également utiliser un mélange de solvants organiques.

La concentration de l'halogénure de l'élément tétravalent dans le solvant peut varier dans de larges limites. Ainsi, on met généralement en oeuvre de 0,1 à 10 mol d'halogénure par litre de solvant. Il n'y a pas d'inconvénient à se situer à de faibles concentrations si ce n'est le problème de productivité de l'appareillage.

15 La température à laquelle s'effectue la réaction est avantageusement choisie dans une gamme de température allant de la température ambiante à 200°C, de préférence, entre 100°C et 150°C. Par "température ambiante", on entend une température généralement comprise entre 15°C et 25°C.

20 La réaction peut être conduite, sous pression atmosphérique ou des pressions supérieures à la pression atmosphérique, allant par exemple de 1 à 100 bar, et situé de préférence, entre 5 et 20 bar.

Selon une variante préférée du procédé de l'invention, on conduit le procédé de l'invention, sous atmosphère contrôlée de gaz inertes. On peut établir une atmosphère de gaz rares, de préférence l'argon mais il est plus économique de faire appel à l'azote.

25 D'un point de vue pratique, le procédé selon l'invention est simple à mettre en oeuvre.

30 Un mode préféré consiste d'abord à mettre le phosphonate organique en solution dans le solvant organique, à ajouter l'halogénure de l'élément tétravalent. La réaction étant exothermique, on contrôle la température en refroidissant si nécessaire de telle sorte que la température se situe entre 0°C et 20°C.

La cristallisation du produit obtenu est effectuée par chauffage, de préférence, sous pression, du mélange réactionnel à une température située entre la température ambiante et 200°C, de préférence, entre 100°C et 150°C.

35 A titre indicatif, la durée du chauffage peut être comprise entre 2 et 24 heures.

Le phosphonate obtenu précipite.

Il est séparé selon les techniques classiques de séparation solide/liquide, éventuellement lavé, de préférence, avec le même solvant organique que celui de la réaction. On obtient un solide, généralement blanc qui peut être séché à une température comprise entre la température ambiante et 700°C, de préférence entre 40°C et 200°C.

Il est à noter que si la température de la réaction et/ou la durée de la réaction sont insuffisantes, la condensation n'est pas totale et l'on peut obtenir un phosphonate dans lequel il reste des atomes d'halogène et des résidus R'. Ceux-ci peuvent être éliminés en poursuivant la cristallisation.

A cet effet, on peut procéder à une opération de recristallisation dans un solvant organique.

Pour ce faire, on fait appel à un solvant qui est choisi parmi les alcools, de préférence, aliphatiques et plus particulièrement les alcools secondaires ou tertiaires. Ainsi, le sec-butanol et le tert-butanol sont les solvants préférés.

Généralement, on met le phosphonate obtenu en suspension dans le solvant organique, à raison par exemple, de 20 à 25 mol d'alcool par mol d'élément tétravalent.

On chauffe ensuite à une température située de préférence, entre 100°C et 150°C, pendant une durée d'au moins 1 heure et pouvant atteindre 200 heures et plus.

Ensuite, on récupère d'une manière classique, le produit cristallisé.

Selon la deuxième variante du procédé de l'invention, on fait la réaction en milieu anhydre, entre un phosphonate organique dihalogéné et un alkoxyde d'élément tétravalent.

Ainsi, on fait réagir :

- un phosphonate organique dihalogéné répondant à la formule (V) :



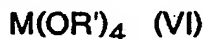
dans ladite formule (V) :

- R a la signification donnée précédemment,

- X représente un atome d'halogène tel que le chlore, le brome et l'iode, de préférence, le chlore,

et

- un alkoxyde d'élément tétravalent (VI) :



dans ladite formule (VI) :

- R' est un groupe hydrocarboné de nature quelconque,

- M représente un élément tétravalent appartenant aux groupes (IVa) ou (IVb) de la classification périodique.

S'agissant des phosphonates organiques halogénés de formule (V) mis en oeuvre dans le procédé de l'invention, on peut dire que ce sont des produits connus et/ou facilement accessibles par une voie de synthèse.

5 A cet effet, on peut se référer pour les préparer, à l'article de A.M. Kinneer et al, J. Chem. Soc. pp.3437 (1952) qui décrit la réaction d'un halogénure d'alkyle, du trichlorure de phosphore et du chlorure d'aluminium, suivie par une réaction d'hydrolyse.

10 En ce qui concerne les alkoxydes de formule (VI), beaucoup sont disponibles dans le commerce. Ils peuvent être préparés d'une manière connue, notamment par réaction d'un halogénure métallique (ou métalloïdique) et d'un alcool [Metal alkoxides. D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, D.T. Gaur, Academic Press pp.10-41 (1978)].

15 Les réactifs mis en oeuvre préférentiellement dans le procédé de l'invention sont pour les composés de formule (V), le dichlorométhylphosphonate, le dichloroéthylphosphonate, le dichlorophénylphosphonate et pour les alkoxydes de formule (VI), le tétraméthoxytitane, le tétraéthoxytitane, le tétraisopropoxytitane, le tétraéthoxyzirconium, le tétraméthoxysilane, le tétraéthoxysilane, le tétraisopropoxysilane.

20 Le procédé de mise en oeuvre des réactifs est identique à ce qui est décrit précédemment. La réaction est conduite dans des conditions anhydres, de préférence, dans un solvant organique tel que précité.

Il est également possible d'effectuer l'opération de cristallisation pour obtenir des produits bien cristallisés.

25 Une autre variante consiste à mettre en contact toujours en milieu anhydre, un phosphonate organique dihalogéné et un halogénure d'élément tétravalent, en présence d'un solvant organique polaire oxygéné, aprotique, par exemple, un éther-oxyde ou protique, notamment un alcool.

30 On peut ainsi faire appel à un phosphonate organique dihalogéné répondant à la formule (V) et à un halogénure d'élément tétravalent répondant à la formule (IV).

La nature desdits composés a déjà été précisé dans le présent texte.

35 En ce qui concerne le réactif de type éther ou alcool, on précise que l'on a recours à un éther-oxyde qui peut être choisi notamment parmi les éther-oxydes aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques et, plus particulièrement, l'oxyde de diéthyle, l'oxyde de dipropyle, l'oxyde de diisopropyle, l'oxyde de dibutyle, le méthyltertiobutyléther, l'oxyde de dipentyle, l'oxyde de diisopentyle, le diméthyléther de l'éthylèneglycol (ou 1,2-diméthoxyéthane), le diméthyléther du

diéthylèneglycol (ou 1,5-diméthoxy 3-oxapentane) ; l'oxyde de biphényle ou de benzyle ; le dioxane, le tétrahydrofurane (THF).

Dans le cas de la mise en oeuvre d'un alcool, on fait appel de préférence, à un alcool aliphatique, de préférence, secondaire ou tertiaire, ayant au moins 3 atomes de carbone. On choisit avantageusement, le tert-butanol.

La quantité de solvant oxygéné mis en oeuvre est très variable. Ainsi, on peut en mettre de telle sorte que la concentration de l'halogénure de l'élément tétravalent dans le solvant varie entre 0,4 et 40 mol d'halogénure par litre de solvant.

Il est à noter qu'il est également possible d'avoir également un solvant organique non oxygéné, apolaire ou légèrement polaire, de préférence, de type hydrocarbure aliphatique ou aromatique, halogéné ou pas. Il y a lieu de se reporter à ce qui a été précédemment décrit sur la nature des solvants et les quantités mises en oeuvre.

Les réactifs de formule (V) ou (IV) sont mis en oeuvre en une quantité proche de la stoechiométrie à savoir de 90 à 120 % de la quantité stoechiométrique.

Les conditions de température et de pression sont identiques.

D'une manière préférée, on met en oeuvre l'halogénure de l'élément tétravalent, le solvant organique oxygéné, puis le phosphonate dihalogéné éventuellement dans un solvant organique non oxygéné, apolaire ou légèrement polaire.

En fin de réaction, le produit précipite. Il est séparé et si désiré, recristallisé comme précédemment décrit.

Il y a lieu de remarquer que les phosphonates de l'invention peuvent être fabriqués selon diverses voies. Le choix de l'une plus particulièrement sera guidé selon la disponibilité ou l'accessibilité plus ou moins grande des réactifs de départ.

Le procédé de l'invention est particulièrement intéressant car il permet de préparer des phosphonates d'éléments tétravalents sensibles à l'eau, soit en raison de la présence d'un radical hydrocarboné porteur d'une fonction susceptible de s'hydrolyser (par exemple, ester ou amide), soit du fait que le matériau lui-même est susceptible de s'hydrolyser et c'est le cas des phosphonates de silicium.

On donne ci-après des exemples de réalisation de l'invention.

Les exemples 1 à 5, 10, concernent un phosphonate de titane, l'exemple 6, un phosphonate de zirconium, les exemples 7 et 9, un phosphonate d'étain, l'exemple 8, un phosphonate de silicium.

Les exemples 11 et 12 concernent la recristallisation respectivement d'un phosphonate d'étain et d'un phosphonate de titane.

Exemple 1:

Synthèse du phénylphosphonate de titane par réaction entre le tétraisopropoxyde de titane et le dichlorophénylphosphonate.

Les quantités de réactifs et de solvant sont précisées dans le tableau suivant :

réactifs	quantités	n (mol)
$\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$	1,60 g	0,004
PhPOCl_2	1,13 g	0,008
CH_2Cl_2	5 ml	

L'addition à 0°C du tétraisopropoxyde de titane au dichlorophénylphosphonate en solution dans le dichlorométhane conduit à une solution jaune-orangée.

La réaction est très exothermique.

Après 5 heures à 110°C, un gel monolithique jaune clair est obtenu.

Après vieillissement à 110°C pendant 91 heures, le gel est blanc. Le liquide de synérèse est incolore.

Après séparation du liquide de synérèse et lavage au dichlorométhane (3 x 10 ml), le solide est séché sous pression réduite (10 mm de mercure) à 110°C pendant 3 heures.

On recueille alors 1,39 g d'une poudre blanche dont l'analyse est donnée ci-dessous.

Analyse élémentaire (pourcentages donnés en masse)

	%Ti	%P	%O	%C	%H	%Cl
trouvé	11,45	16,15	25,89	39,43	3,08	4,00
calculé	13,30	17,23	26,68	40,01	2,78	0

L'analyse correspond à un produit répondant à la formule $\text{TiP}_{2,19}\text{O}_{6,77}\text{C}_{13,74}\text{H}_{12,88}\text{Cl}_{0,47}$ et qui peut être comparée à la formule théorique suivante : $\text{TiP}_2\text{O}_6\text{C}_{12}\text{H}_{10}$.

5

Analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (Analyse structurale et chimique des matériaux, J.-P. Eberhart, Ed. Dunod, Paris, 1989) :

(P/Ti) atomique moyen	(Cl/Ti) atomique moyen	homogénéité à l'échelle micronique
2,21	0,43	homogène

10

Analyse thermogravimétrique entre la température ambiante et 1200°C :

$\Delta m/m^*$ (%) observé entre 180 et 300 °C	$\Delta m/m$ (%) observée après 400°C
2,3	40,5
Th. : $\text{Ti}(\text{O}_3\text{PPh})_2 \xrightarrow{\Delta, \text{O}_2} \text{TiP}_2\text{O}_7$	38,4

* = $\Delta m/m$ (%) est la perte de masse relative à la masse de départ.

Résonance magnétique nucléaire du phosphore 31 à l'état solide :

15

Le déplacement chimique du pic majoritaire est à -3,9 ppm.

Par diffraction des rayons X, on détermine une distance interlamellaire de 15,1 Å.

20

La surface spécifique déterminée par la méthode BET (S. BRUNAUER, P.H. EMMETT, E. TELLER, J. Am. Chem. Soc., 1968, 309, 60) est de 171 m²/g.

Exemple 2 :

Synthèse du phénylphosphonate de titane par réaction entre le tétrachlorure de titane et le dichlorophénylphosphonate en présence d'éther isopropylique.

- 5 Les quantités de réactifs et de solvant sont précisées dans le tableau suivant :

réactifs	quantités	n (mol)
TiCl ₄	0,87 g	0,005
PhPOCl ₂	1,68 g	0,009
iPr ₂ O	2,5 ml	0,018
CH ₂ Cl ₂	5 ml	

- 10 L'addition à 0°C du tétrachlorure de titane au dichlorophénylphosphonate en solution dans le dichlorométhane conduit à une solution jaune-orangée.

La réaction est très exothermique.

L'éther isopropylique est alors ajouté.

Après 24 heures à 110°C, un gel jaune clair est obtenu.

Après vieillissement à 110°C pendant 82 heures, le gel est toujours jaune.

- 15 Le liquide de synérèse est orangé.

Après séparation du liquide de synérèse et lavage au dichlorométhane (3 x 10 ml), le solide est séché sous pression réduite (10 mm de mercure) à 110°C pendant 3 heures.

- 20 On recueille alors 1,41 g d'une poudre jaune clair dont l'analyse est donnée ci-dessous.

Analyse élémentaire (pourcentages donnés en masse)

	%Ti	%P	%O	%C	%H	%Cl
trouvé	11,35	15,38	22,55	36,29	3,06	11,37
calculé	13,30	17,23	26,68	40,01	2,78	0

L'analyse correspond à un produit répondant à la formule $\text{TiP}_{2,09}\text{O}_{5,95}\text{C}_{12,76}\text{H}_{12,91}\text{Cl}_{1,35}$ et qui peut être comparée à la formule théorique suivante : $\text{TiP}_2\text{O}_6\text{C}_{12}\text{H}_{10}$.

- 5 Analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (Analyse structurale et chimique des matériaux, J.-P. Eberhart, Ed. Dunod, Paris, 1989) :

(P/Ti) atomique moyen	(Cl/Ti) atomique moyen	homogénéité à l'échelle micronique
2,14	1,30	homogène

Analyse thermogravimétrique entre la température ambiante et 1200°C :

10

$\Delta m/m^*$ (%) observé entre 180 et 300 °C	$\Delta m/m$ (%) observée après 400°C
5,7	36,8
Th. : $\text{Ti}(\text{O}_3\text{PPh})_2 \xrightarrow{\Delta, \text{O}_2} \text{TiP}_2\text{O}_7$	38,4

* = $\Delta m/m$ (%) est la perte de masse relative à la masse de départ.

Résonance magnétique nucléaire du phosphore 31 à l'état solide :

Le déplacement chimique du pic majoritaire est à -3,3 ppm.

15

Par diffraction des rayons X, on détermine une distance interlamellaire de 15,1 Å.

La surface spécifique déterminée par la méthode BET est de 500m²/g.

20

Exemple 3 :

Synthèse du phénylphosphonate de titane par réaction entre le tétrachlorure de titane et le diisopropylphosphonate.

25

Les quantités de réactifs et de solvant sont précisées dans le tableau suivant :

15

réactifs	quantités	n (mol)
TiCl ₄	0,74 g	0,004
PhPO(OiPr) ₂	2,05 g	0,008
CH ₂ Cl ₂	5 ml	

L'addition à 0°C du tétrachlorure de titane au diisopropylphénylphosphonate en solution dans le dichlorométhane conduit à une solution jaune-orangée.

La réaction est très exothermique.

5

Après 24 heures à 110°C, un gel monolithique jaune clair est obtenu.

Après vieillissement à 110°C pendant 82 heures, le gel est blanc.

Le liquide de synérèse est incolore.

10

Après séparation du liquide de synérèse et lavage au dichlorométhane (3 x 10 ml), le solide est séché sous pression réduite (10 mm de mercure) à 110°C pendant 3 heures.

On recueille alors 1,38 g d'une poudre blanche dont l'analyse est donnée ci-dessous.

Analyse élémentaire (pourcentages donnés en masse) :

15

	%Ti	%P	%O	%C	%H	%Cl
trouvé	10,10	12,73	29,41	41,09	3,49	3,18
calculé	13,30	17,23	26,68	40,01	2,78	0

L'analyse correspond à un produit répondant à la formule $\text{TiP}_{1,94}\text{O}_{8,71}\text{C}_{16,23}\text{H}_{16,54}\text{Cl}_{0,47}$ et qui peut être comparée à la formule théorique suivante : $\text{TiP}_2\text{O}_6\text{C}_{12}\text{H}_{10}$.

20

Analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X :

(P/Ti) atomique moyen	(Cl/Ti) atomique moyen	homogénéité à l'échelle micronique
1,99	0,44	homogène

Analyse thermogravimétrique entre la température ambiante et 1200°C :

$\Delta m/m^*$ (%) observé entre 180 et 300 °C	$\Delta m/m$ (%) observée après 400°C
8,4	36,0
Th. : $\text{Ti}(\text{O}_3\text{PPh})_2 \xrightarrow{\Delta, \text{O}_2} \text{TiP}_2\text{O}_7$	38,4

* = $\Delta m/m$ (%) est la perte de masse relative à la masse de départ.

5

Résonance magnétique nucléaire du phosphore 31 à l'état solide :

Le déplacement chimique du pic majoritaire est à -4,3 ppm.

Par diffraction X, on détermine une distance interlamellaire de 14,9 Å.

10

Exemple 4 :

Synthèse du phénylphosphonate de titane par réaction entre le tétrachlorure de titane et le dichlorophénylphosphonate en présence d'un excès de tert-butanol.

15

Les quantités de réactifs et de solvant sont précisées dans le tableau suivant :

réactifs	quantités	n (mol)
TiCl_4	1,0 ml	0,009
PhPOCl_2	2,6 ml	0,018
$t\text{BuOH}$	15,0 ml	0,163

Le tétrachlorure de titane est mis en solution dans le dichlorométhane.

20

L'addition du tert-butanol est exothermique et s'accompagne d'un dégagement gazeux et de la formation d'un précipité jaune clair.

Le dichlorophénylphosphonate est ensuite ajouté.

Il y a alors dissolution du précipité.

La solution jaune clair obtenue se colore très vite en violet puis en vert puis s'épaissit.

25

Après 24 heures à 110°C, un gel blanc est obtenu. Le liquide de synérèse est incolore.

Après séparation du liquide de synérèse et lavage au dichlorométhane (3 x 5 ml), le solide est séché sous pression réduite (10 mm de mercure) à 110°C pendant 3 heures.

On recueille alors 2,65 g d'une poudre blanche dont l'analyse est donnée ci-dessous.

Analyse élémentaire (pourcentages donnés en masse) :

	%Ti	%P	%O	%C	%H	%Cl
trouvé	12,30	17,15	26,90	40,02	2,97	0,66
calculé	13,30	17,23	26,68	40,01	2,78	0

L'analyse correspond à un produit répondant à la formule $\text{TiP}_{2,15}\text{O}_{6,54}\text{C}_{12,98}\text{H}_{11,56}\text{Cl}_{0,47}$ et qui peut être comparée à la formule théorique suivante : $\text{TiP}_2\text{O}_6\text{C}_{12}\text{H}_{10}$.

Résonance magnétique nucléaire du phosphore 31 à l'état solide :

Le déplacement chimique du pic majoritaire est à -4,0 ppm.

Par diffraction des rayons X, on détermine une distance interlamellaire de 15,2 Å.

Exemple 5 :

Synthèse du méthylphosphonate de titane par réaction entre le tétraisopropoxyde de titane et le dichlorométhylphosphonate.

Les quantités de réactifs et de solvant sont précisées dans le tableau suivant :

réactifs	quantités	n (mol)
$\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$	4,92 g	0,035
MePOCl_2	4,6 g	0,017
CH_2Cl_2	10 ml	

L'addition à 0°C du tétraisopropoxyde de titane au dichlorométhylphosphonate en solution dans le dichlorométhane conduit à une solution jaune.

La réaction est très exothermique.

5 Après 5 heures à 110°C, un gel monolithique jaune clair est obtenu.

Après vieillissement à 110°C pendant 91 heures, le gel est blanc.

Le liquide de synérèse est incolore.

Après séparation du liquide de synérèse et lavage au dichlorométhane (3 x 10 ml), le solide est séché sous pression réduite (10 mm de mercure) à 110°C pendant 3 heures.

10 On recueille alors 3,69 g d'une poudre blanche dont l'analyse est donnée ci-dessous.

Analyse élémentaire (pourcentages donnés en masse) :

15

	%Ti	%P	%O	%C	%H	%Cl
trouvé	19,35	25,35	39,21	11,32	2,83	1,94
calculé	20,34	26,27	40,68	10,17	2,54	0

L'analyse correspond à un produit répondant à la formule $\text{TiP}_{2,02}\text{O}_{6,06}\text{C}_{2,33}\text{H}_{7,00}\text{Cl}_{0,13}$ et qui peut être comparée à la formule théorique suivante : $\text{TiP}_2\text{O}_6\text{C}_2\text{H}_6$.

20

Analyse thermogravimétrique entre la température ambiante et 1000°C :

$\Delta m/m^* (\%)$ total	$\Delta m/m (\%)$ observée après 400°C
7,1	1,2
Th. : $\text{Ti}(\text{O}_3\text{PMe})_2 \xrightarrow{\Delta, \text{O}_2} \text{TiP}_2\text{O}_7$	5,9

* = $\Delta m/m (\%)$ est la perte de masse relative à la masse de départ.

25

Résonance magnétique nucléaire du phosphore 31 à l'état solide :

Le déplacement chimique du pic majoritaire est à 8,5 ppm.

Par diffraction des rayons X, on détermine une distance interlamellaire de 9,4 Å.

La surface spécifique déterminée par la méthode BET est de 640 m²/g.

5

Exemple 6 :

Synthèse du phénylphosphonate de zirconium par réaction entre le tétraéthoxyde de zirconium et le dichlorophénylphosphonate.

10 Les quantités de réactifs et de solvant sont précisées dans le tableau suivant :

réactifs	quantités	n (mol)
PhPOCl ₂	1,49 g	0,008
Zr(OEt) ₄	1,03 g	0,004
CH ₂ Cl ₂	6 ml	

15 Le tétraéthoxyde de zirconium n'est que partiellement soluble dans le dichlorométhane, l'addition du dichlorophénylphosphonate entraîne une légère exothermie.

Après 25 heures à 150°C, un gel monolithique marron est obtenu.

Le liquide de synérèse est incolore.

20 Après séparation du liquide de synérèse et lavage au dichlorométhane (3 x 5 ml), le solide est séché sous pression réduite (10 mm de mercure) à 150°C pendant 3 heures.

On recueille alors 1,66 g d'une poudre marron clair dont l'analyse est donnée ci-dessous.

Analyse élémentaire (pourcentages donnés en masse) :

25

	%Zr	%P	%O	%C	%H	%Cl
trouvé	19,00	13,30	23,18	34,86	2,82	6,84
calculé	22,62	15,38	23,81	35,71	2,48	0

L'analyse correspond à un produit répondant à la formule $\text{ZrP}_{2,06}\text{O}_{6,96}\text{C}_{13,95}\text{H}_{13,54}\text{Cl}_{0,93}$ et qui peut être comparée à la formule théorique suivante : $\text{ZrP}_2\text{O}_6\text{C}_{12}\text{H}_{10}$.

5

Résonance magnétique nucléaire du phosphore 31 à l'état solide :

Le déplacement chimique en ppm est : -3,3 (intégration 50%)

6,0 (intégration 50%).

10

Par diffraction des rayons X, on détermine une distance interlamellaire de 14,3 Å.

Exemple 7 :

15

Synthèse du phénylphosphonate d'étain par réaction entre le tétrachlorure d'étain et le dichlorophénylphosphonate en présence d'éther isopropylique.

Les quantités de réactifs et de solvant sont précisées dans le tableau suivant :

réactifs	quantités	n (mol)
PhPOCl_2	4,95 g	0,011
SnCl_4 (1 mol dans CH_2Cl_2)	11,4 ml	0,023
$i\text{Pr}_2\text{O}$	6,7 ml	0,048

20

Le dichlorophénylphosphonate est additionné au tétrachlorure d'étain en solution dans le dichlorométhane.

La réaction est exothermique, un précipité blanc apparaît.

L'ajout d'éther isopropylique permet de dissoudre ce précipité.

25

Après 15 heures de chauffe à 150°C, un précipité marron apparaît.

Le liquide de synérèse est marron clair.

Après 121 heures à 150°C, ce précipité est séparé du liquide de synérèse et lavé au dichlorométhane (3 x 10 ml) puis séché sous pression réduite (10 mm de mercure) à 150°C pendant 3 heures.

30

On recueille alors 2,75 g d'une poudre marron dont l'analyse est donnée ci-dessous.

Analyse élémentaire (pourcentages donnés en masse) :

	%Sn	%P	%O	%C	%H	%Cl
trouvé	24,25	14,10	22,15	32,72	2,60	4,61
calculé	27,56	14,40	22,29	33,43	2,32	

- 5 L'analyse correspond à un produit répondant à la formule $\text{SnP}_{2,23}\text{O}_{6,78}\text{C}_{13,35}\text{H}_{12,73}\text{Cl}_{0,64}$ et qui peut être comparée à la formule théorique suivante : $\text{SnP}_2\text{O}_6\text{C}_{12}\text{H}_{10}$.

Résonance magnétique nucléaire de l'étain 119 à l'état solide :

Le déplacement chimique est à -222,9 ppm.

10

Résonance magnétique nucléaire du phosphore 31 à l'état solide :

Le déplacement chimique du pic majoritaire est à 4,5 ppm.

Par diffraction des rayons X, on détermine une distance interlamellaire de

15 16,1 Å.

Exemple 8 :

- 20 Synthèse du méthylphosphonate de silicium par réaction entre le tétraéthoxysilane et le dichlorométhylphosphonate.

Les quantités de réactifs et de solvant sont précisées dans le tableau suivant :

réactifs	quantités	n (mol)
MePOCl_2	3,81 g	0,029
$\text{Si}(\text{OEt})_4$	2,92 g	0,014

25 Le tétraéthoxysilane est additionné au dichlorométhylphosphonate.

Après 24 heures à 150°C, un précipité marron est obtenu.

Il n'y a pas de liquide de synérèse.

Après lavage au dichlorométhane (3 x 5 ml), le solide est séché sous pression réduite (10 mm de mercure) à 150°C pendant 3 heures.

- 30 On recueille alors 2,44 g d'une poudre marron clair dont l'analyse est donnée ci-dessous.

Analyse élémentaire (pourcentages donnés en masse) :

	%Si	%P	%O	%C	%H	%Cl
trouvé	13,55	25,70	44,52	12,24	3,69	0,30
calculé	12,96	28,70	44,44	11,11	2,77	

- 5 L'analyse correspond à un produit répondant à la formule $\text{SiP}_{1,79}\text{O}_{5,77}\text{C}_{2,11}\text{H}_{7,64}\text{Cl}_{0,02}$ et qui peut être comparée à la formule théorique suivante : $\text{SiP}_2\text{O}_6\text{C}_2\text{H}_6$.

Résonance magnétique nucléaire du silicium 29 à l'état solide :

- 10 Le déplacement chimique est à -212,9 ppm.

Résonance magnétique nucléaire du phosphore 31 à l'état solide :

Le déplacement chimique du pic majoritaire est à -5,0 ppm.

- 15 Par diffraction des rayons X, on détermine une distance interlamellaire de 7,3 Å.

Exemple 9 :

- 20 Synthèse du méthylphosphonate d'étain par réaction entre le tétrachlorure d'étain et le dichlorométhylphosphonate en présence d'éther isopropylique.

Les quantités de réactifs et de solvant sont précisées dans le tableau suivant :

réactifs	quantités	n (mol)
MePOCl_2	2,34 g	0,018
SnCl_4 (1 mol dans CH_2Cl_2)	9,0 ml	0,009
$i\text{Pr}_2\text{O}$	5,0 ml	0,035

- 25 L'addition du dichlorométhylphosphonate au tétrachlorure d'étain en solution dans le dichlorométhane est légèrement exothermique.

L'éther isopropylique est ensuite ajouté.

Après 1 heure de chauffe à 150°C, un gel monolithique blanc apparaît.

Le liquide de synérèse est incolore.

Après 25 heures à 150°C, ce gel est séparé du liquide de synérèse et lavé au dichlorométhane (3 x 10 ml) puis séché sous pression réduite (10 mm de mercure) à 150°C pendant 3 heures.

- 5 On recueille alors 2.86 g d' une poudre blanche (solide A) dont l'analyse est donnée ci-dessous.

Analyse élémentaire (pourcentages donnés en masse) :

	%Sn	%P	%O	%C	%H	%Cl
trouvé	31,15	16,70	31,89	8,87	2,58	8,75
calculé	38,70	20,22	31,30	7,82	1,96	

- 10 L'analyse correspond à un produit répondant à la formule $\text{SnP}_{2,05}\text{O}_{7,59}\text{C}_{2,82}\text{H}_{9,83}\text{Cl}_{0,92}$ et qui peut être comparée à la formule théorique suivante : $\text{SnP}_2\text{O}_6\text{C}_2\text{H}_6$.

Résonance magnétique nucléaire de l'étain 119 à l'état solide :

- 15 Le déplacement chimique est à -222,9 ppm.

Résonance magnétique nucléaire du phosphore 31 à l'état solide :

Le déplacement chimique du pic majoritaire est à 14,4 ppm.

- 20 Par diffraction des rayons X, on détermine une distance interlamellaire de 10,4 Å.

Exemple 10 :

- 25 Synthèse du phénylphosphonate de titane par réaction entre le tétraisopropoxyde de titane et le dichlorophénylphosphonate.

Les quantités de réactifs et de solvant sont précisées dans le tableau suivant :

réactifs	quantités	n (mol)
$\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$	1,60 g	0,004
PhPOCl_2	1,13 g	0,008
CH_2Cl_2	5 ml	

L'addition à 0°C du tétraisopropoxyde de titane au dichlorophénylphosphonate en solution dans le dichlorométhane conduit à une solution jaune-orangée.

La réaction est très exothermique.

5 Après 1 heure à 150°C, un gel monolithique jaune clair est obtenu.

Après vieillissement à 150°C pendant 25 heures, le gel est blanc.

Le liquide de synérèse est incolore.

Après séparation du liquide de synérèse et lavage au dichlorométhane (3 x 10 ml), le solide est séché sous pression réduite (10 mm de mercure) à 150°C pendant 3 heures.

10 On recueille alors 1,35 g d'une poudre blanche (solide B) dont l'analyse est donnée ci-dessous.

Analyse élémentaire (pourcentages donnés en masse) :

15

	%Ti	%P	%O	%C	%H	%Cl
trouvé	13,40	17,25	24,04	39,93	2,83	2,55
calculé	13,30	17,23	26,68	40,01	2,78	0

L'analyse correspond à un produit répondant à la formule $\text{TiP}_{1,99}\text{O}_{5,37}\text{C}_{11,89}\text{H}_{10,11}\text{Cl}_{0,28}$ et qui peut être comparée à la formule théorique suivante : $\text{TiP}_2\text{O}_6\text{C}_{12}\text{H}_{10}$.

20

Analyse thermogravimétrique entre la température ambiante et 1200°C :

$\Delta m/m$ * (%) observé entre 200 et 250 °C	$\Delta m/m$ (%) total
2,9	35,8
Th. : $\text{Ti}(\text{O}_3\text{PPh})_2 \xrightarrow{\Delta, \text{O}_2} \text{TiP}_2\text{O}_7$	38,4

* = $\Delta m/m$ (%) est la perte de masse relative à la masse de départ.

25

Résonance magnétique nucléaire du phosphore 31 à l'état solide :

Le déplacement chimique du pic majoritaire est à -4,0 ppm.

Par diffraction des rayons X, on détermine une distance interlamellaire de 15,9 Å.

La surface spécifique déterminée par la méthode BET est de 350 m²/g.

5

Exemple 11 :

Recristallisation dans le tert-butanol du méthylphosphonate d'étain.

500 mg (1,6 mmol) de méthylphosphonate d'étain synthétisé dans l'exemple

10 9 (solide A) est mis en suspension dans 3,5 ml de tert-butanol (37,9 mmol).

Le tout est ensuite chauffé en tube scellé à 110°C pendant une semaine.

Le solide est ensuite séparé du liquide puis lavé au dichlorométhane et séché sous pression réduite (10 mm de mercure) à 110°C pendant 3 heures.

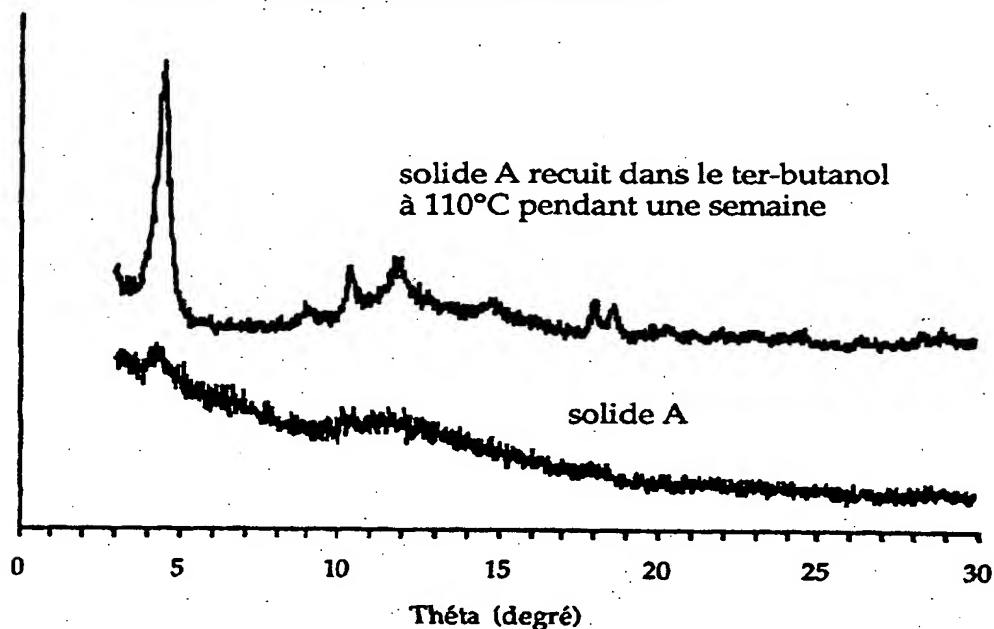
15 On recueille alors 484 mg d'une poudre blanche dont l'analyse est donnée ci-dessous :

Résonance magnétique nucléaire du phosphore 31 à l'état solide :

Le déplacement chimique du pic majoritaire est à 14,4 ppm.

20 Par diffraction des rayons X on détermine une distance interlamellaire de 10,4 Å.

Figure 1 : diffractogrammes de poudre.

**Exemple 12 :**Recristallisation dans le tert-butanol du phénylphosphonate de titane.

5 600 mg (1,6 mmol) de phénylphosphonate de titane synthétisé dans l'exemple 10 (solide B) est mis en suspension dans 3,5 ml de tert-butanol (37,9 mmol).

Le tout est ensuite chauffé en tube scellé à 110°C pendant une semaine.

10 Le solide est ensuite séparé du liquide puis lavé au dichlorométhane et séché sous pression réduite (10 mm de mercure) à 110°C pendant 3 heures.

On recueille alors 580 mg d'une poudre blanche dont l'analyse est donnée ci-dessous :

Analyse élémentaire (pourcentages donnés en masse) :

15

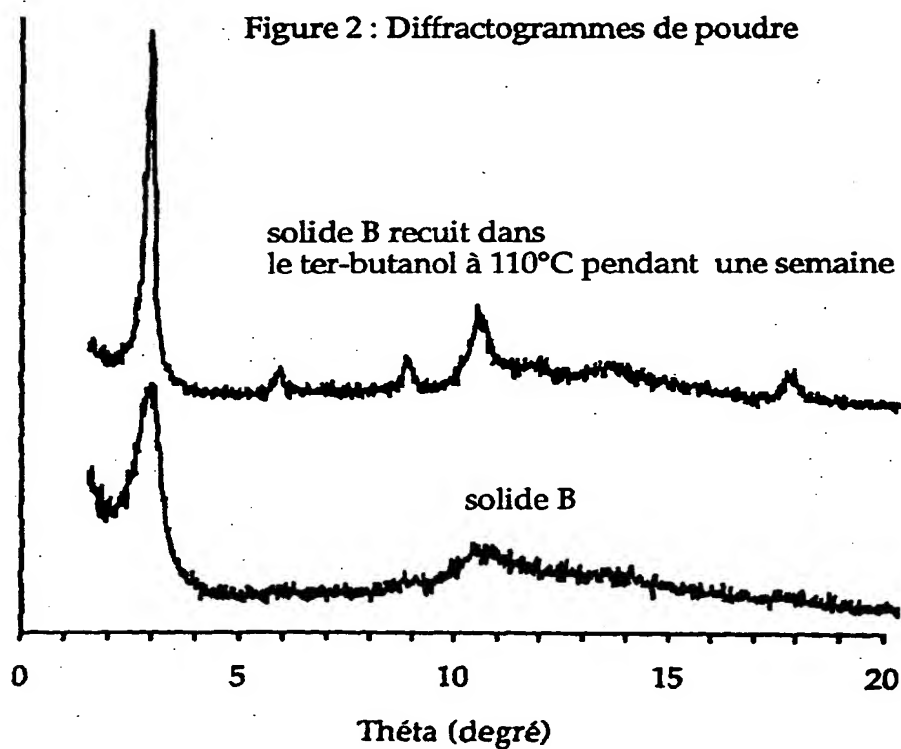
	%Ti	%P	%O	%C	%H	%Cl
trouvé	12,10	17,65	27,17	40,07	2,81	< 0,20
calculé	13,30	17,15	26,68	40,01	2,78	0

L'analyse correspond à un produit répondant à la formule $\text{TiP}_{2,25}\text{O}_{6,72}\text{C}_{13,20}\text{H}_{11,12}\text{Cl}_{<0,02}$ et qui peut être comparée à la formule théorique suivante : $\text{TiP}_2\text{O}_6\text{C}_{12}\text{H}_{10}$.

5 Résonance magnétique nucléaire du phosphore 31 à l'état solide :

Le déplacement chimique du pic majoritaire est à -4,2 ppm.

Par diffraction des rayons X, on détermine une distance interlamellaire de 15,1 Å.



REVENDICATIONS

1 - Phosphonate d'élément tétravalent répondant à la formule générale (I) :



5 dans laquelle :

- M représente un élément tétravalent appartenant aux groupes (IVa) ou (IVb) de la classification périodique,
- R représente un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné monovalent, éventuellement substitué ayant de 1 à 40 atomes de carbone.

10

2 - Phosphonate selon la revendication 1 caractérisé par le fait qu'il répond à la formule (I) dans laquelle M représente un élément du groupe (IVa), de préférence, le titane, le zirconium, l'hafnium ou un élément du groupe (IVb), de préférence, le silicium, le germanium, l'étain et le plomb.

15

3 - Phosphonate selon la revendication 1 caractérisé par le fait qu'il répond à la formule (I) dans laquelle M représente le titane, le zirconium, l'étain ou le silicium.

4 - Phosphonate de silicium répondant à la formule (I') :

20



dans laquelle R a la signification donnée précédemment dans la revendication 1.

5 - Phosphonate de silicium selon la revendication 4 caractérisé par le fait qu'il comprend un atome de silicium hexacoordiné.

25

6 - Phosphonate selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé par le fait qu'il répond à la formule (I) dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné monovalent, substitué ou non qui peut être un radical aliphatique acyclique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ; un radical carbocyclique ou hétérocyclique saturé, insaturé ou aromatique, monocyclique ou polycyclique.

30

7 - Phosphonate selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé par le fait qu'il répond à la formule (I) dans laquelle R représente un radical aliphatique acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié.

35

8 - Phosphonate selon la revendication 7 caractérisé par le fait qu'il répond à la formule (I) dans laquelle R représente un radical aliphatique acyclique linéaire ou

ramifié ayant de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, saturé ou comprenant une à plusieurs insaturations sur la chaîne, généralement, 1 à 3 insaturations qui peuvent être des doubles liaisons simples ou conjuguées ou des triples liaisons : la chaîne hydrocarbonée pouvant être éventuellement :

5 - interrompue par l'un des groupes suivants Z :

-O- ; -CO- ; COO- ; -NR₁- ; -CO-NR₁- ; -S- ; -SO₂- ; -NR₁-CO- ;

dans lesdites formules R₁ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence, un radical méthyle ou éthyle,

10 - et/ou porteuse de l'un des substituants suivants :

-OH ; -COOH ; -COOX ; -CO-N(R₁)(R₂) ; -COOR₁ ; -CHO ; -COR₁ ; -NO₂ ; -X ; -CF₃.

dans ces formules, R₂ ayant la même signification que R₁ donnée précédemment.

15

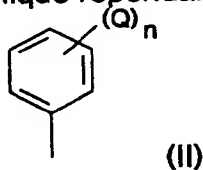
9 - Phosphonate selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé par le fait qu'il répond à la formule (I) dans laquelle R représente un radical aliphatique acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié pouvant être éventuellement porteur d'un substituant cyclique : ledit radical aliphatique acyclique pouvant être
20 relié au cycle par un lien valentiel ou par l'un des groupes Z précités dans la revendication 8.

25

10 - Phosphonate selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé par le fait qu'il répond à la formule (I) dans laquelle R représente un radical carbocyclique saturé ou comprenant 1 ou 2 insaturations dans le cycle, ayant généralement de 3 à 7 atomes de carbone, de préférence, 6 atomes de carbone dans le cycle.

30

11 - Phosphonate selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé par le fait qu'il répond à la formule (I) dans laquelle R représente un radical carbocyclique aromatique, et notamment benzénique répondant à la formule générale (II) :



dans ladite formule (II) :

- n est un nombre entier de 0 à 5, de préférence de 0 à 3,

- Q représente R₃, l'un des groupes ou fonctions suivantes :

. un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,

5 . un radical alcényle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence, de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle,

. un radical alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les radicaux méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy,

. un groupe acyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone,

10 . un radical de formule :

-R₅-OH

-R₅-COOR₇

-R₅-CHO

15

-R₅-NO₂

-R₅-CN

-R₅-N(R₇)(R₈)

-R₅-CO-N(R₇)(R₈)

-R₅-SH

-R₅-X

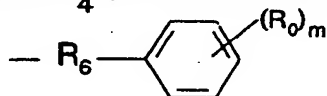
20

-R₅-CF₃

dans lesdites formules, R₅ représente un lien valentiel ou un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que, par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ; les radicaux R₇ et R₈, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone ; X symbolise un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore, de brome ou de fluor.

25

- Q représente R₄, l'un des radicaux plus complexes suivants :



dans lequel :

30

- m est un nombre entier de 0 à 5, de préférence de 0 à 3,

. R₀ ayant la signification donnée précédemment pour R₃,

. R₆ représente un lien valentiel ; un groupe hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ou

35

l'un des groupes suivants dénommés Z :

-O- ; -CO- ; COO- ; -NR₇- ; -CO-NR₇- ; -S- ; -SO₂- ; -NR₇-CO- ;

dans lesdites formules R_7 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence, un radical méthyle ou éthyle.

- 5 12 - Phosphonate selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé par le fait qu'il répond à la formule (I) dans laquelle R représente un radical hydrocarboné aromatique polycyclique ; les cycles pouvant former entre eux des systèmes ortho-condensés, ortho- et péri-condensés. ou un radical hétérocyclique, saturé, insaturé ou aromatique, comportant notamment 5 ou 6 atomes dans le cycle dont
- 10 1 ou 2 hétéroatomes tels que les atomes d'azote, de soufre et d'oxygène.
- 13 - Phosphonate selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé par le fait qu'il répond à la formule (I) dans laquelle R représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6, de préférence, 1 à 4 atomes de carbone éventuellement
- 15 porteur d'une fonction acide, amide ou ester, ou un radical phényle.
- 14 - Phosphonate de silicium caractérisé par le fait qu'il répond à la formule (II') dans laquelle R représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6, de préférence, 1 à 4 atomes de carbone ou un radical phényle.
- 20 15 - Procédé de préparation d'un phosphonate d'élément tétravalent décrit dans l'une des revendications 1 à 14 caractérisé par le fait qu'il consiste à faire réagir en milieu anhydre, un phosphonate organique et un halogénure d'élément tétravalent.
- 25 16 - Procédé de préparation d'un phosphonate d'élément tétravalent décrit dans l'une des revendications 1 à 14 caractérisé par le fait qu'il consiste à faire réagir en milieu anhydre, un phosphonate organique dihalogéné et un alkoxyde d'élément tétravalent.
- 30 17 - Procédé de préparation d'un phosphonate d'élément tétravalent décrit dans l'une des revendications 1 à 14 caractérisé par le fait qu'il consiste à faire réagir en milieu anhydre, un phosphonate organique dihalogéné et un halogénure d'élément tétravalent, en présence d'un solvant organique, oxygéné, polaire.
- 35 18 - Procédé selon la revendication 15 caractérisé par le fait que l'on fait réagir :
- un phosphonate organique répondant à la formule (III) :



dans ladite formule (III) :

- R a la signification donnée précédemment,
- R' est un groupe hydrocarboné de nature quelconque,

et

- 5 - un halogénure d'élément tétravalent (IV) :



dans ladite formule (IV) :

- X représente un atome d'halogène tel que le chlore, le brome et l'iode, de préférence, le chlore,
- 10 - M représente un élément tétravalent appartenant aux groupes (IVa) ou (IVb) de la classification périodique.

- 19 - Procédé selon la revendication 18 caractérisé par le fait que l'on fait réagir un diméthylphénylphosphonate, un diméthyléthylphosphonate, un diéthylphénylphosphonate et un halogénure de formule (IV), $TiCl_4$, $TiBr_4$, TiI_4 , $ZrCl_4$, $ZrBr_4$, ZrI_4 , $SnCl_4$, $SnBr_4$, SnI_4 , $SiCl_4$, $SiBr_4$, SiI_4 .
- 15

20 - Procédé selon la revendications 16 caractérisé par le fait qu'il consiste à faire réagir un phosphonate organique dihalogéné répondant à la formule (V) :

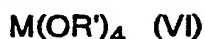


dans ladite formule (V) :

- R a la signification donnée précédemment,
- X représente un atome d'halogène tel que le chlore, le brome et l'iode, de préférence, le chlore,

25 et

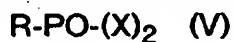
- un alkoxyde d'élément tétravalent (VI) :



dans ladite formule (VI) :

- R' est un groupe hydrocarboné de nature quelconque,
- 30 - M représente un élément tétravalent appartenant aux groupes (IVa) ou (IVb) de la classification périodique.

- 21 - Procédé selon la revendication 17 caractérisé par le fait qu'il consiste à faire réagir, en présence d'un solvant organique, oxygéné, polaire, un phosphonate organique dihalogéné répondant à la formule (V) :
- 35



dans ladite formule (V) :

- R a la signification donnée précédemment,

- X représente un atome d'halogène tel que le chlore, le brome et l'iode, de préférence, le chlore,

et

- un halogénure d'élément tétravalent (IV) :

5

MX_4 (IV).

dans ladite formule (IV) :

- X représente un atome d'halogène tel que le chlore, le brome et l'iode, de préférence, le chlore,

10

- M représente un élément tétravalent appartenant aux groupes (IVa) ou (IVb) de la classification périodique.

22 - Procédé selon l'une des revendications 15 à 21 caractérisé par le fait les réactifs de formule (III) à (VI) sont mis en oeuvre en une quantité proche de la stoechiométrie à savoir de 90 à 120 % de la quantité stoechiométrique.

15

23 - Procédé selon la revendication 22 caractérisé par le fait que l'on met en oeuvre un solvant organique aprotique peu ou légèrement polaire.

20

24 - Procédé selon la revendication 23 caractérisé par le fait que le solvant organique est choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, halogénés ou non, de préférence, le dichlorométhane ou le p-xylène.

25

25 - Procédé selon l'une des revendications 15 à 24 caractérisé par le fait que la température à laquelle s'effectue la réaction est choisie dans une gamme de température allant de la température ambiante à 200°C, de préférence, entre 100°C et 150°C.

30

26 - Procédé selon l'une des revendications 15 à 25 caractérisé par le fait que la réaction est conduite, sous pression atmosphérique ou des pressions supérieures à la pression atmosphérique, allant de 1 à 10 bar, et situé de préférence, entre 5 et 20 bar.

35

27 - Procédé selon la revendication 17 caractérisé par le fait que l'on met en oeuvre un solvant organique oxygéné choisi parmi les éther-oxydes aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques et, plus particulièrement, l'oxyde de diéthyle, l'oxyde de dipropyle, l'oxyde de diisopropyle, l'oxyde de dibutyle, le méthyltertobutyléther, l'oxyde de dipentyle, l'oxyde de diisopentyle, le diméthyléther de l'éthylèneglycol (ou 1,2-diméthoxyéthane), le diméthyléther du

diéthylèneglycol (ou 1,5-diméthoxy 3-oxapentane) ; l'oxyde de biphényle ou de benzyle ; le dioxane, le tétrahydrofurane (THF) ou les alcools, de préférence, les alcools aliphatiques, de préférence, secondaire ou tertiaire, ayant au moins 3 atomes de carbone et plus préférentiellement le tert-butanol.

5

28 - Procédé selon l'une des revendications 15 à 27 caractérisé par le fait que l'on procède à une opération de recristallisation du phosphonate obtenu dans un solvant organique.

10

29 - Procédé selon la revendication 28 caractérisé par le fait que le solvant est choisi parmi les alcools, de préférence, aliphatiques et plus particulièrement les alcools secondaires ou tertiaires.

15

30 - Procédé selon la revendication 29 caractérisé par le fait que le solvant est le tert-butanol.

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2753971

N° d'enregistrement
nationalFA 534498
FR 9611780

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	INORG. CHIM. ACTA (ICHAA3);69; VOL.3 (4); PP.523-6, DREXEL INST. OF TECHNOL.;DEP. OF CHEM.; PHILADELPHIA; PA., XP000675185 MIKULSKI C M ET AL: "Interactions of neutral phosphonate esters with metal halides" * voir en particulier page 524, tableau 1 et 1ère colonne et page 526 * ---	1-3, 6-13,15, 18,19, 22-30
X	WO 80 00703 A (OCCIDENTAL RESEARCH CORPORATION) * le document en entier * ---	1-3, 6-13,15, 18,19, 22-30
X	WO 88 00704 A (OCCIDENTAL RESEARCH CORPORATION) * le document en entier * ---	1-3, 6-13,15, 18,19, 22-30
X	J. MATER. CHEM. (JMACEP,09599428);92; VOL.2 (10); PP.1075-8, UNICAMP;INST. QUIM.; CAMPINAS; 13081; BRAZIL (BR), XP000675662 MEDEIROS M E ET AL: "Tin(IV) phosphonates with.alpha.-layered structure: synthesis and characterization" * en particulier page 1075, 1ère colonne * ---	1-3, 6-13,15, 18,19, 22-30
X	WO 92 06782 A (LAPORTE INDUSTRIES LTD.) * exemples 2-5 * ---	1-3,6-13
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C07F
Date d'achèvement de la recherche 16 Juin 1997		Examineur Beslier, L
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1500 03.82 (P04C13)

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche2753971
N° d'enregistrement
nationalFA 534498
FR 9611780

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 096, no. 25, 21 Juin 1982 Columbus, Ohio, US; abstract no. 217220, "Hydrocarbons" XP002033049 * abrégé * & JP 57 024 315 A (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.; JAPAN) 8 Février 1982 ---	1-3,6-13
X	J. MATER. CHEM. (JMACEP, 09599428); 96; VOL. 6 (4); PP. 639-44, - 15 Avril 1996 TEXAS A AND M UNIV.; DEP. CHEM.; COLLEGE STATION; 77843; TX; USA (US); XP000674618 POOJARY D M ET AL: "Synthesis and crystal structures of two metal phosphonates, M(HO3PC6H5)2 (M = Ba, Pb)" * le document en entier *	1-3,6-13
X	J. MOL. CATAL. (JMCADS, 03045102); 92; VOL. 74 (1-3); PP. 213-21, SOPHIA UNIV.; FAC. SCI. TECHNOL.; TOKYO; 102; JAPAN (JP); XP000675663 SEGAWA K ET AL: "Catalyst design of two-dimensional zirconium phosphonates" * le document en entier *	1-3,6-13
X	J. POROUS MATER. (JPMAFX, 13802224); 95; VOL. 2 (1); PP. 85-9, UNIVERSIDAD DE OVIEDO; DEPARTAMENTO DE QUIMICA ORGANICA E INORGANICA; OVIEDO; 33071; SPAIN (ES); XP000675539 VILLA-GARCIA M A ET AL: "Effect of the method of preparation on the surface area and porosity of titanium(IV) phenylphosphonate" * le document en entier *	1-3,6-13

-/-		
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
16 Juin 1997		Beslier, L
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant		

EPO FORM 1303 01.82 (P04C13)

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche2753971
N° d'enregistrement
nationalFA 534498
FR 9611780

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	INORG. CHEM. (INOCAL, 00201669); 81; VOL. 20 (1); PP. 92-7, OCCIDENTAL RES. CORP.; IRVINE; 92713; CA; USA, XP000674613 DINES M B ET AL: "Derivatized lamellar phosphates and phosphonates of M(IV) ions" * le document en entier *	1-3, 6-13
X	ADVANCED MATERIALS, vol. 8, no. 4, 1 Avril 1996, pages 291-303, XP000587105 ALBERTI G ET AL: "LAYERED AND PILLARED METAL(IV) PHOSPHATES AND PHOSPHONATES" * en particulier la partie les parties 3.1 et 4 *	1-3, 6-13
X	US 4 721 738 A (JEFFREY R. ELLIS) * le document en entier *	1-3, 6-13
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL. 6)
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
16 Juin 1997		Beslier, L
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 01.82 (P04C13)